

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-215853

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

C08G 63/688

(21)Application number : 2002-017856

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.2002

(72)Inventor : KISHIMOTO TAKUJI

(54) ELECTRIFICATION CONTROLLING RESIN AND ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrification controlling resin suitable for obtaining a toner having excellent stability of the charge amount and excellent dispersibility of a coloring agent and to provide an electrophotographic toner having excellent stability of the charge amount, excellent dispersibility of a coloring agent, causing no fog, having high print density and excellent balance in low temperature fixing property and high temperature storage property and hardly causing color transfer or sticking to a resin sheet.

SOLUTION: The electrification controlling resin comprises polyester resin produced by polymerizing and condensing at least (A) a divalent carboxylic acid compound having a cyclic structure, (B) a dihydric alcohol having a cyclic structure and (C) a polyvalent carboxylic acid compound having a sulfonate group or its salt and/or polyhydric alcohol. The obtained electrification controlling resin is mixed with a coloring agent in a polymerizable monomer, and the mixture is changed into droplets in water and subjected to suspension polymerization to obtain color particles. Silica or the like is externally added to the particles to obtain the electrophotographic toner.

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Electrification control resin which consists of polyester resin which carries out a polycondensation by using a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) containing a sulfonic group or its salt as an essential ingredient.

[Claim 2]Electrification control resin which consists of polyester resin which carries out the polycondensation of a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2), and a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B) containing a sulfonic group or its salt.

[Claim 3]Electrification control resin which consists of polyester resin which carries out the polycondensation of a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2), a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B), and cyclic dihydric alcohol (C) containing a sulfonic group or its salt.

[Claim 4]Electrification control resin which consists of polyester resin which carries out the polycondensation of a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2), a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B), cyclic dihydric alcohol (C), and chain dihydric alcohol (E) containing a sulfonic group or its salt.

[Claim 5]The electrification control resin according to claim 2 to 4 whose cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B) is an alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound.

[Claim 6]The electrification control resin according to claim 2 to 5 whose cyclic dihydric alcohol (C) is alicycle fellows dihydric alcohol.

[Claim 7]The electrification control resin according to claim 5 which is the compound which a carboxyl group or a carboxylic acid derivative group combined with each two adjacent carbon atom in which an alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound constitutes alicycle.

[Claim 8]The electrification control resin according to claim 6 whose cyclic dihydric alcohol (C) is a bis(hydroxycyclohexyl)-alkane.

[Claim 9]A toner for electro photography containing one of electrification control resin according to claim 1 to 8, binding resin, and colorant.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the toner for electro photography which used electrification control resin and it. In order to control electrification quantity in detail, it is used and is related with the toner for electro photography containing the electrification control resin, binding resin, and colorant.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the full color electrophotography device, especially the digitized full color electrophotography device attract attention, and it is developing in a commercial scene widely with expansion of automation. As a toner for electro photography (it may only be hereafter called a "toner".) used for an electrophotography device, The particles which add and knead colorant, a charge controlling agent, etc. to binding resin, and are subsequently mainly manufactured by grinding and what is called pulverizing method classified further (pulverizing method particles), Or the particles (the polymerizing method particles) manufactured by polymerizing by methods, such as suspension polymerization, an emulsion polymerization, and a distributed polymerization, and making mixtures, such as a polymerization nature monomer, colorant, and a charge controlling agent, meet if needed are mainly used.

[0003]Although the organic compounds which have metallized dye, a carboxyl group, or a nitrogen content group, those metal complexes, etc. were used as a charge controlling agent, In recent years, the charge controlling agent made of resin (henceforth "electrification control resin") from which the toner excellent in non-stain resistance, low temperature fixability, and image surface gloss is easy to be obtained is variously proposed with improvement in the speed, colorization, etc. For example, using the acrylic ester (meta) system polymer containing a sulfonic group as electrification control resin is proposed. however, ultra high-speed printing -- in minute color printing, the stability of electrification and the dispersibility of colorant are overly insufficient, and generating of a fogging, an image concentration fall, etc. occurred easily. The vinyl chloride resin sheet had color projection and sticking and starting ****.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in view of this situation, and is ****. The purpose is to provide suitable electrification control resin, in order to obtain the toner which was excellent in the stability of ** and was excellent in the dispersibility of colorant.

This invention does not have generating of fogging, and its printing density is high, it is [it excels in the stability of electrification quantity and excels in the dispersibility of colorant, and] further excellent in the balance of low temperature fixability and high-temperature-preservation nature, and an object of this invention is to provide the color projection to a resin sheet, and the toner for electro

photography which sticks and cannot start **** easily. this invention person uses the polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) containing a sulfonic group or its salt as an essential ingredient, as a result of repeating research wholeheartedly to achieve the above objects, and the polyester resin which carries out a polycondensation The stability of electrification quantity, Find out raising the dispersibility of colorant substantially and the toner using the poly esthetic resin as electrification control resin further, It excels in the stability of electrification quantity, excels in the dispersibility of colorant, excels in the balance of low temperature fixability and high-temperature-preservation nature further, finds out color projection and that it sticks and is hard to start **** to a resin sheet, and came to complete this invention based on these knowledge.

[0005]

[Means for Solving the Problem]Electrification control resin which consists of polyester resin which carries out a polycondensation is provided in this way by using as an essential ingredient a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) which contain a sulfonic group or its salt according to this invention, A toner for electro photography containing this electrification control resin, binding resin, and colorant is provided.

[0006]

[Embodiment of the Invention]Electrification control resin of this invention consists of polyester resin which carries out a polycondensation by using the polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) containing a sulfonic group or its salt as an essential ingredient.

[0007]As a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) containing the sulfonic group which constitutes electrification control resin of this invention, or its salt, Sulfoterephthalic acid, 5-sulfoisophtharate, 5-sulfoisophtharate methyl ester, 4-sulfophthalic acid, 4-sulfophthalic acid anhydride, 4-sulfonaphthalene-2,7-dicarboxylic acid, 5 - [4-sulfophenoxy] Isophthalic acid; 5-sulfo hexahydro isophthalic acid, 5-sulfo hexahydro isophthalic acid methyl ester, Aromatic multivalent sulfonic acid;5-sulfo tetrahydro isophthalic acid, such as 4-sulfo hexahydrophthalic acid and 4-sulfo hexahydrophthalic anhydride, Alicycle fellows multivalent sulfonic acid [, such as 5-sulfo tetrahydro isophthalic acid methyl ester, 4-sulfo tetrahydrophthalic acid, and 4-sulfo tetrahydrophthalic anhydride,], those salts, etc. are mentioned. As a sulfonate, salts, such as ammonium, Li, Na, K, Mg, Ca, Cu, and Fe, are mentioned. When using as electrification control resin especially, K salt or Na salt is preferred. As polyhydric alcohol (A2) containing a sulfonic group or its salt,

2,3-bis(hydroxymethyl)benzenesulfonic acid, 3,5-bis(hydroxymethyl)benzenesulfonic acid, 3,4-bis(hydroxymethyl)benzenesulfonic acid, 2,5-bis(hydroxymethyl)benzenesulfonic acid, those salts, etc. are mentioned. As a sulfonate, salts, such as ammonium, Li, Na, K, Mg, Ca, Cu, and Fe, are mentioned. When using as electrification control resin especially, K salt or Na salt is preferred.

[0008]The quantity of the polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) which contains a sulfonic group or its salt in this invention, and/or polyhydric alcohol (A2), the total monomer (sum total of all the carboxylic acid components and all the alcohol components) which constitutes electrification control resin -- usually -- 0.2-20-mol% -- it is 0.5-10-mol% preferably. By containing this polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) as a polycondensation ingredient, the dispersibility of the paints in a toner can improve and the electrostatic property of a toner can be controlled.

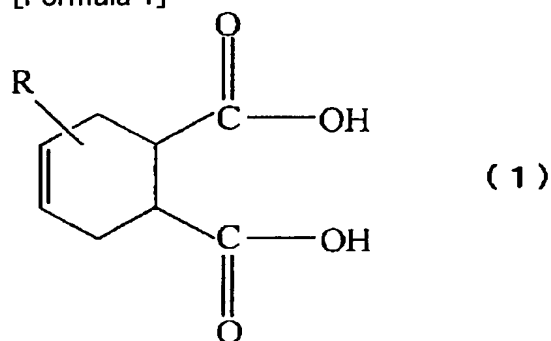
[0009]It is preferred to carry out copolycondensation of the cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B) to electrification control resin of this invention. As a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B), an aromatic divalent-carboxylic-acid compound and an alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound are mentioned, and an alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound is preferred. As an aromatic divalent-carboxylic-acid compound, derivatives, such as 1,5-naphthalic acid, 2,6-naphthalic acid, diphenic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, these alkylation objects and these acid anhydrides, a halogenide, esterification material, and an amidation thing, are

mentioned.

[0010]An alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound is a compound in which fat ring structure, two carboxyl groups, or a carboxylic acid derivative group consists in molecular structure. As fat ring structure, the thing of many rings, such as monocycle; norbornane rings, such as a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, a cycloheptane ring, and a cyclohexene ring, and a norbornene ring, is mentioned. As a suitable alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound, a carboxyl group or a carboxylic acid derivative group (an amide group, an ester group, and an acid anhydride group.) The alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound which acid halide combines with each two carbon atom which constitutes alicycle; an alkyl group like the alicycle fellows divalent carboxylic acid expressed with the general formula (1) or (2) or those anhydrides has combined with alicycle as a substituent. [especially] As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, etc. are preferably mentioned to the thing of 1-8 carbon numbers, and a concrete target.

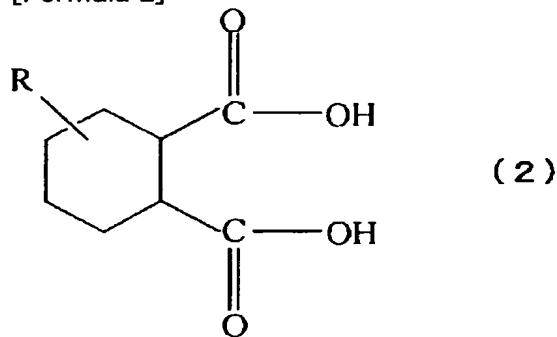
[0011]

[Formula 1]



[0012]

[Formula 2]



[0013]R in a formula (1) or (2) is an alkyl group.

[0014]The alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound preferably used by this invention makes a diene compound and; maleic anhydrides, such as butadiene, isoprene, piperylene, and a cyclopentadiene, react, and is obtained by hydrogenating if needed etc., for example. As an example of an alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound, Tetrahydro terephthalic acid, tetrahydro isophthalic acid, tetrahydrophthalic acid; Hexahydro terephthalic acid, Hexahydro isophthalic acid, hexahydrophthalic acid; 3-alkyl tetrahydro terephthalic acid, 4-alkyl tetrahydro terephthalic acid, 3-alkyl tetrahydro isophthalic acid, 4-alkyl tetrahydro isophthalic acid, 3-alkyl tetrahydrophthalic acid, 4-alkyl tetrahydrophthalic acid; 3-alkyl hexahydro terephthalic acid, 4-alkyl hexahydro terephthalic acid, 3-alkyl hexahydro isophthalic acid, 4-alkyl hexahydro isophthalic acid, 3-alkyl hexahydrophthalic acid, 4-alkyl hexahydrophthalic acid; 3,6- and methylene-tetrahydro terephthalic acid, 3,6- and methylene-

tetrahydro isophthalic acid, 3,6-, methylene-tetrahydrophthalic acid; 3,6- and methylene-hexahydro terephthalic acid, 3,6- and methylene-hexahydro isophthalic acid, 3,6-, and methylene-hexahydrophthalic acid;

[0015] 2-alkyl 3,6- and methylene-tetrahydro terephthalic acid, 3-alkyl 3,6- and methylene-tetrahydro terephthalic acid, 2-alkyl 3,6- and methylene-tetrahydro isophthalic acid, 3-alkyl 3,6- and methylene-tetrahydro isophthalic acid, 2-alkyl 3,6- and methylene-tetrahydrophthalic acid, and 3-alkyl 3,6-, methylene-tetrahydrophthalic acid; 2-alkyl 3,6-, and methylene-hexahydro terephthalic acid, 3-alkyl 3,6- and methylene-hexahydro terephthalic acid; 2-alkyl 3,6- and methylene-hexahydro isophthalic acid, 3-alkyl 3,6- and methylene-hexahydro isophthalic acid, and 2-alkyl 3,6- and methylene-hexahydrophthalic acid, and 3-alkyl 3,6- and methylene-hexahydrophthalic acid; are mentioned.

[0016] As an example of a derivative of an alicycle fellows divalent-carboxylic-acid compound, A tetrahydrophthalic anhydride, a hexahydrophthalic anhydride, 3-alkyl tetrahydrophthalic anhydride, Acid anhydrides, such as 3-alkyl hexahydrophthalic anhydride, 4-alkyl tetrahydrophthalic anhydride, and 4-alkyl hexahydrophthalic anhydride; esterification material, a halogenide, an amidation thing, etc. are mentioned. These are independent, respectively or can be used combining two or more sorts. Also in these, 3-alkyl tetrahydrophthalic acid, 3-alkyl hexahydrophthalic acid, Since a toner which is excellent in the dispersibility of colorant is obtained when 4-alkyl tetrahydrophthalic acid, 4-alkyl hexahydrophthalic acid, and those anhydrides give fluid high electrification control resin and use this electrification control resin for a toner, it is desirable. As for quantity of a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B), it is preferred especially that it is [80 - 100 mol] % usual [of all the polyvalent carboxylic acid components which constitute electrification control resin], 70 - 100-mol%. If there are few these rates, sufficient melting nature may not be obtained.

[0017] As carboxylic acid components which constitute electrification control resin, copolycondensation of a chain divalent-carboxylic-acid compound (D) and the carboxylic acid compound (F) more than trivalent may be carried out if needed. As a chain divalent-carboxylic-acid compound (D) in which copolycondensation is possible, succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecane dicarboxylic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, etc. are mentioned. As a polyvalent-carboxylic-acid compound (F) more than trivalent, trimellitic acid, pyromellitic acid, trimesic acid, etc. are mentioned. Less than 15 mol % of all the carboxylic acid components of a rate of a chain divalent-carboxylic-acid compound (D) is preferred. If this rate becomes large, glass transition temperature of a polyester precursor will fall and the blocking resistance of a toner will fall. Less than 5 mol % of all the carboxylic acid components of a rate of a polyvalent-carboxylic-acid compound (F) more than trivalent is preferred. Since weight average molecular weight of polyester will become high if this rate becomes large, the melting characteristic of a toner falls and fixability worsens.

[0018] It is preferred to carry out copolycondensation of the cyclic dihydric alcohol (C) to electrification control resin of this invention. As cyclic dihydric alcohol (C), aromatic dihydric alcohol and alicycle fellows dihydric alcohol are mentioned, and alicycle fellows dihydric alcohol is preferred. As aromatic dihydric alcohol, PARAKI silylene glycol, meta key silylene glycol, An ethyleneoxide addition of Alt key silylene glycol and 1,4-phenyleneglycol, an ethyleneoxide addition of bisphenol A, a propylene oxide addition, etc. are mentioned. As alicycle fellows dihydric alcohol, it is 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)-propane (.). Namely, hydrogenation bisphenol A, 1,4-bis(hydroxymethyl)cyclohexane, 1,3-bis(hydroxymethyl)cyclohexane, 1,2-bis(hydroxymethyl)cyclohexane, 2,2,4,4-tetramethyl 1,3-cyclohexanediol, An ethyleneoxide addition of 1,4-cyclohexanediol and hydrogenation bisphenol A and a propylene oxide addition, tricyclodecane diol, tricyclodecane dimethanol, dicyclohexyl 4,4'-diol, etc. are mentioned.

Bis(hydroxycyclohexyl)-alkanes, such as hydrogenation bisphenol A, are [among these] preferred. Quantity of cyclic dihydric alcohol (C) is preferred in their being 2 - 60-mol% of all the polyhydric alcohol components which constitute electrification control resin, and still more preferred in their

being 2 – 60-mol %. If quantity of alicycle fellows dihydric alcohol increases too much in reverse which glass transition temperature will become low if there is too little quantity of cyclic dihydric alcohol (B), and becomes the tendency for an improvement effect of blocking resistance to fall, a molecular weight of electrification control resin will become low easily.

[0019]As other alcohol components which constitute electrification control resin, it is preferred to carry out copolycondensation of the chain dihydric alcohol (E). Copolycondensation of the alcohol (G) more than trivalent may be carried out. As chain dihydric alcohol (E), ethylene glycol, a diethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, polyethylene glycols, Straight-chain-shape aliphatic series glycols, such as polytetramethylene glycol; Propylene glycol, Branched-chain aliphatic series glycols, such as dipropylene glycol, polypropylene glycol, neopentyl glycol, 2,2,4-trimethyl 1,3-pentanediol, and 2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediol, etc. are mentioned. In these, straight-chain-shape aliphatic series glycol is preferred, and especially ethylene glycol is preferred also in it. As alcohol (G) more than trivalent, trimethylolpropane, glycerin, pentaerythritol, dipentaerythritol, trimethylolethane, cyclohexane triol, tris(hydroxymethyl) cyclohexane, etc. are mentioned.

[0020]a molecular weight of electrification control resin of this invention is a polystyrene conversion number average molecular weight measured with gel BAMIESHON chromatography (GPC) — desirable — 5,500–30,000 — it is 7,500–15,000 especially preferably. When a molecular weight is in this range, the dispersibility of electrification control resin becomes good and the stability of electrification becomes high. Not less than 50 ** of glass transition temperature of electrification control resin of this invention is 50–80 ** especially preferably preferably. The preservability of a toner will be improved if glass transition temperature is not less than 50 **.

[0021]A hydroxyl value is usually 1 – 100 mgKOH/g, and electrification control resin of this invention is a thing of 5 – 50 mgKOH/g preferably. When a hydroxyl value is small, fixability may worsen, big unevenness may arise on the surface of a picture, and smooth nature may fall. Conversely, when large, hot offset generating temperature becomes low, hydrophilic nature becomes high further, and it is in a tendency for electrification quantity to change with environmental variations easily. As for electrification control resin, in order to lessen influence of moisture in a high-humidity/temperature environment, it is preferred to lessen an aromatic ring more.

[0022]Electrification control resin of this invention can be obtained in a publicly known method (namely, a polycondensation method) of manufacturing polyester, and a similar way. A total of a hydroxyl value of the inside of a total monomer which totaled a polyvalent carboxylic acid component and a polyhydric alcohol component in carrying out the polycondensation of a polyvalent carboxylic acid component and the polyhydric alcohol component, and an alcoholic reactivity group [X] A total of acid value of said carboxylic acid sexual response nature group [Y]Since also performing a twist on conditions which do not become small can make a molecular weight of polyester high and it can make a hydroxyl value high, it is preferred. A total of a hydroxyl value of an alcoholic reactivity group [X]A total of acid value of a carboxylic acid sexual response nature group [Y]Rate[X]/1.00 or more equivalent ratio of [Y] is preferred, 1.01–1.5 are more preferred, and especially the range of 1.03–1.3 is preferred. The alcoholic reactivity group refers to an alcoholic functional group in which an ester bond is made to form here, and hydroxyl etc. are usually mentioned. The carboxylic acid sexual response nature group refers to a functional group of carboxylic acid nature in which an ester bond is made to form, and a carboxyl group or a carboxylic acid derivative group is usually mentioned.

[0023]As for a polycondensation reaction, it is preferred that it is carried out at 150–280 **, and reaction temperature of 100–300 ** carries out especially under existence of inactive gas preferably for example. An organic solvent of nonaqueous solubility which carries out azeotropy to water, such as toluene and xylene, may be used if needed. A polycondensation reaction may be performed under decompression (usually 0.1 – 500mmHg, preferably 0.5 – 200mmHg, more preferably 1 – 50mmHg). An

esterification catalyst is usually used for this polycondensation reaction. As an esterification catalyst, for example Para toluenesulfonic acid, sulfuric acid, Broensted acid, such as phosphoric acid; Calcium acetate, zinc acetate, manganese acetate, zinc stearate; -- acetylacetonato [of iron or zinc]; -- metal alkoxide; -- alkyl tin oxide. Organic metallic compounds, such as dialkyl tin oxide and an organic titanium compound : Tin oxide, Metallic oxides, such as antimony oxide, titanium oxide, and vanadium oxide: Titanium alkoxide, heteropoly acid, or iron acetylacetonato is preferred at a point which can carry out polymers quantification of the polyester obtained by mentioning heteropoly acid etc.

[0024]In order to obtain electrification control resin of this invention, the above-mentioned carboxylic acid compound and alcohol may be prepared and put in block, and may be made to react by desired composition ratio, but a method of a point that adjustment of a molecular weight is easy to the next is preferred. Namely, a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B) and cyclic dihydric alcohol (C) preferably, Carry out the polycondensation of a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B), cyclic dihydric alcohol (C) and a chain divalent-carboxylic-acid compound (D), and/or the chain dihydric alcohol (E), obtain a precursor, and it ranks second, The polycondensation of a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) containing this precursor, a sulfonic group, or its salt is carried out.

[0025]a precursor -- the polystyrene conversion number average molecular weight -- 1,500-5,000 -- it is 2,000-4,000 preferably. A number average molecular weight is a polystyrene reduced property measured with gel permeation chromatography (GPC). When a molecular weight is in this range, the dispersibility of electrification control resin becomes high. Not less than 50 ** of glass transition temperature of a precursor is 50-80 ** especially preferably preferably. The preservability of a toner will be improved if glass transition temperature is not less than 50 **.

[0026]In a polycondensation with a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) containing a precursor, a sulfonic group, or its salt, It is preferred to use polyvalent-carboxylic-acid compounds and/or polyhydric alcohol other than a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) containing a sulfonic group or its salt and/or polyhydric alcohol (A2) as a polycondensation ingredient. If polyvalent-carboxylic-acid compounds and/or polyhydric alcohol other than a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) containing a sulfonic group or its salt and/or polyhydric alcohol (A2) are used, adjustment of a molecular weight becomes easy and electrification control resin of the amount of polymers can be obtained. These polyvalent-carboxylic-acid compounds in particular are not restricted, but can mention an aromatic divalent-carboxylic-acid compound which was mentioned above and a cyclic divalent-carboxylic-acid compound (B) like an alicycle fellows dicarboxylic acid compound, a chain divalent-carboxylic-acid compound (D), a carboxylic acid compound (F) more than trivalent, etc. Also in these, like terephthalic acid, tetrahydro terephthalic acid, and hexahydro terephthalic acid, A cyclic divalent-carboxylic-acid compound which a carboxyl group or a carboxylic acid derivative group combined with each two carbon atom which constitutes a ring, and which does not adjoin each other is preferred, A terephthalic acid screw (hydroxyalkyl), a tetrahydro terephthalic acid screw (hydroxyalkyl), or a hexahydro terephthalic acid screw (hydroxyalkyl) is mentioned. These polyhydric alcohol is not restricted in particular, either, but can mention cyclic dihydric alcohol (C) like aromatic dihydric alcohol which was mentioned above, or alicycle fellows dihydric alcohol, chain dihydric alcohol (E), alcohol (G) more than trivalent, etc. **** for polycondensations with a polyvalent-carboxylic-acid compound (A1) and/or polyhydric alcohol (A2) containing a precursor, a sulfonic group, or its salt, Other polyvalent-carboxylic-acid compounds or the total quantity of polyhydric alcohol is 20 to 40 weight section especially preferably ten to 50 weight section preferably to precursor 100 weight section. When quantity of this polyvalent-carboxylic-acid compound or polyhydric alcohol is in a mentioned range, since polymers quantification can be carried out without spoiling mobility, it is desirable.

[0027]A toner of this invention contains electrification control resin of said this invention, binding

resin, and colorant. A toner of this invention is usually carrying out 0.03–10 weight-section content of the electrification control resin of this invention preferably 0.01 to 20 weight section to the binding resin 100 after-mentioned weight section. If there is little quantity of electrification control resin, electrification controlling performance will not appear, but if too large, variation width of electrification quantity by an environmental variation will become large easily. With a toner of this invention, even if it does not use other charge controlling agents together other than electrification control resin of this invention, practically sufficient electrifying characteristic is shown. However, the conventional charge controlling agent may be used together for the purpose, such as fine adjustment. It is possible to use a charge controlling agent of various kinds of positive triboelectric charging or negative triboelectric charging as other charge controlling agents. For example, a metal complex of an organic compound which has a carboxyl group or a nitrogen-containing basis, metallized dye, Nigrosine, etc. are mentioned. More specifically SUPIRON black TRH (made by the Hodogaya chemical industry company), T-77 (made by the Hodogaya chemical industry company), BONTORON S-34 (made by an Orient chemical industry company), BONTORON E-84 (made by an Orient chemical industry company), BONTORON N-01 (made by an Orient chemical industry company), other electrification control resin, such as charge controlling agents, such as copy blue PR (made by Clariant, LTD.), and/or the 4th class ammonium (salt) group content (meta-) acrylate system copolymer, and a sulfonic acid (salt) group content acrylate system copolymer, can be mentioned.

[0028]A polymer currently used for usual can be used for binding resin used with this invention toner as binding resin of a toner. Specifically Polystyrene, styrene (meta) acrylate copolymerization resin, Polyester resin other than the above, polyurethane, an epoxy resin, polyolefine, A core hydrogenation thing of polyamide, polysulfone, polish anoa reel ether, acrylate (meta) resin, norbornene system resin, and styrene resin, a core hydrogenation thing of styrene isoprene styrene block polymer, etc. are mentioned.

[0029]As colorant used by this invention, there are black colorant, a yellow coloring agent, a magenta coloring agent, cyanogen colorant, etc. As black colorant, magnetic particle [, such as carbon black, the dyes-and-pigments; cobalt of the Nigrosine base, nickel, a tri-iron tetraoxide, iron oxide manganese, iron oxide zinc, and iron oxide nickel]; etc. can be mentioned. When using carbon black, since good image quality will be obtained and safety to environment of a toner will also increase if primary particle diameter uses what is 20–40 nm, it is desirable. As a yellow coloring agent, compounds, such as azo pigment and condensed polycyclic pigment, are used. Specifically, the C.I. pigment yellow 3, 12, 13, 14, 15, 17, 62, 65, 73, 83, 90, 93, 97, 120, 138, 155, and 180 and 181 grades are mentioned. As a magenta coloring agent, compounds, such as azo pigment and condensed polycyclic pigment, are used. Specifically The C.I. pigment red 48, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 163, 170, 184, 185, 187, 202, 206, 207, and 209, 251, the C.I. pigment violet 19, etc. are mentioned. As cyanogen colorant, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, etc. can be used. Specifically, the C.I. pigment blues 2, 3, 6, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, and 17 and 60 grades are mentioned. Quantity of these colorant is usually one to 20 weight section preferably 0.1 to 50 weight section to binding resin 100 weight section.

[0030]A toner of this invention may contain a release agent from viewpoints of an improvement of low temperature fixability, prevention from filming, etc. As a release agent, for example Low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, Polyolefine waxes, such as low-molecular-weight polybutylene; Candelilla, Vegetable system natural wax, such as carnauba, rice, and haze wax; Paraffin, Synthetic waxes, such as petroleum system wax; Fischer Tropsch waxes, such as micro crystalline and PETORO lactam; Pentaerythritol tetra Millis Tait, Polyfunctional ester compounds, such as pentaerythritol tetra palmitate and dipentaerythritol hexa Millis Tait, etc. are mentioned. These can be used combining one sort or two sorts or more.

[0031]A synthetic wax (especially the Fischer Tropsch wax), a petroleum system wax, a polyfunctional ester compound, etc. are [among these] preferred. In a DSC curve measured with a differential scanning calorimeter also in these, Endothermic peak temperature at the time of temperature up preferably 30–200 ** 50–180 **, Polyfunctional ester compounds, such as pentaerythritol ester which is in the range of 60–160 ** preferably especially, and dipentaerythritol ester in a range in which the endothermic peak temperature is 50–80 **, are preferred especially in respect of fixing-detachability balance as a toner. A molecular weight is especially 1000 or more, five or more weight sections dissolve at 25 ** to styrene 100 weight section, and, as for dipentaerythritol ester which is 10 or less mg/KOH, acid value shows higher efficacy to a fixing temperature fall. Endothermic peak temperature is the value measured by ASTM D3418–82. Quantity of the above-mentioned release agent is usually one to 15 weight section preferably 0.1 to 20 weight section to binding resin 100 weight section.

[0032]1–10 micrometers of volume average particle diameter (dv) of a toner of this invention are 3–8 micrometers preferably -- a ratio (dv/dp) of volume average particle diameter to number average particle diameters (dp) -- 1–2.0 -- it is 1–1.5 preferably. It is preferred that ranges of a value (rl/rs) which broke the major axis rl of a toner by the minor axis rs are 1–1.3. When this ratio becomes large, transfer nature which transfers a toner image on a photo conductor to transfer materials, such as paper, may fall, or since friction between toners becomes large when this toner is dedicated to a toner compartment of an image forming device, an external additive may exfoliate, and endurance may fall.

[0033]a toner of this invention -- melt viscosity in 120 ** -- usually -- 10,000 or less Pa-s -- desirable -- 100–10,000Paands -- it is 1,000 – 8,000 Pa-s more preferably. According to the toner with such melt viscosity, high definition is realized also by printing at a high speed. Measurement of viscosity can be measured using a flow tester. 50–80 ** of softening temperature by a flow tester is usually 60–70 ** preferably, and 90–150 ** of outflow starting temperature is usually 100–130 ** preferably. When softening temperature is low, preservability may fall, and when conversely high, fixability may fall. When outflow starting temperature is low, hot offset tolerance may fall, and when conversely high, fixability may fall. 0–80 ** of glass transition temperature according [a toner of this invention] to a differential scanning calorimeter is usually 40–70 ** preferably. When glass transition temperature is low, preservability may fall, and when conversely high, fixability may fall.

[0034]A tetrahydrofuran (THF) insoluble daily dose of a toner of this invention is usually 0 to 20% preferably 0 to 50%. A fall of a gross and aggravation of transparency occur in not less than 50%. A THF insoluble daily dose can be measured by a below-mentioned method. a volume specific resistance value (log (ohm-cm)) according [a desirable toner used for this invention] to a dielectric loss measuring instrument -- usually -- 10–13 -- it is a thing of 10.5–12.5 preferably. When a volume specific resistance value is small, fogging may occur, and when conversely large, toner scattering, fogging, filming, or cleaning defect may occur. As for a toner of this invention, it is preferred that there is little electrification quantity change in a high-humidity/temperature environment (H/H environment) and low-humidity/temperature environment (L/L environment) and that what is called environmental stability is high. As for variation of electrification quantity between each environment, in that case, it is preferred that it is below 5microC/g. When environmental stability is low, fogging may occur.

[0035]50 or less color particles [30 or less] with a major axis of 0.2 micrometers or more observed in an area of 100 micrometers x 100 micrometers of a toner which fused a toner of this invention at temperature of 170 **, and was made into 20 micrometers of thickness are 20 or less pieces still more preferably preferably. If there are many these numbers, it will get bad to the spectral characteristics, such as transparency required for reappearance of a clear color tone of a color picture, and fogging may increase and printing density may become low. The spectral characteristic performs solid printing according to a color with a commercial printer, and measures the color tone with a spectrum color difference meter.

[0036]The toner of this invention can make the exterior of a toner mentioned above particles of core

shell structure (it is also called capsule structure) by covering with other polymers. By intension-izing internal (core layer) low softening point material in core shell structure particles by a substance which has softening temperature higher than it, since low-temperature-izing of fixing temperature and prevention from condensation at the time of preservation can be balanced, it is desirable.

[0037]In the case of a core shell type toner, 0-80 ** of glass transition temperature of a polymer which constitutes a core layer is usually 40-60 ** preferably. When glass transition temperature is too high, fixing temperature may become high, and when too conversely low, preservability may fall. It is necessary to set up glass transition temperature of a polymer which constitutes a shell layer become higher than glass transition temperature of a polymer which constitutes a core layer as binding resin. Glass transition temperature of a polymer which constitutes a shell layer is 50-130 ** usually 80-110 ** more preferably 60-120 ** in order to raise the preservability of a toner. When lower than this, preservability may fall, and when conversely high, fixability may fall. Not less than 20 ** of differences of glass transition temperature of a polymer which constitutes a core layer, and glass transition temperature of a polymer which constitutes a shell layer are not less than 10 ** usually not less than 30 ** more preferably. When smaller than this difference, balance of preservability and fixability may fall.

[0038]Especially a wt. ratio of a core layer of a core shell type toner and a shell layer is usually use **** at 80 / 20 - 99.9/0.1, although not limited. If a rate of a shell layer is smaller than the above-mentioned rate, preservability will worsen, and conversely, if larger than the above-mentioned rate, it will become difficult to be established at low temperature.

[0039]It is desirable to restrict the amount of residual metals (ion) in a toner furthermore. When metal (ion), such as magnesium and calcium, remains in a developer especially, under a high-humidity condition, moisture absorption may be caused, the mobility of a developer may be reduced and it may have an adverse effect on image quality. What has few content in a developer of magnesium or calcium (only henceforth residual metals) can give good image quality without high printing density and fogging also under a high-humidity/temperature condition with a high speed machine which can print 30 or more sheets in 1 minute. 170 ppm or less of the amounts [150 ppm or less of] of residual metals are 120 ppm or less especially preferably more preferably. What is necessary is to dry using washing dehydrators, such as a continuous system belt filter and a siphon peeler type centrifuge, etc., to repeat and perform washing, and just to dry, for example in a drying stage of a toner production process, in order to reduce residual metals.

[0040]A toner in particular of this invention is not limited by the process. For example, electrification control resin of this invention, binding resin, colorant, and other additive agents can be solidified [melt kneading is carried out using a kneader, a roll, etc., and] subsequently and ground, and can be prepared by classifying. It can prepare by mixing colorant, electrification control resin of this invention, other additive agents, etc. to a polymerization nature monomer which is a raw material of binding resin, drop-izing the mixture underwater to it, polymerizing by methods, such as suspension polymerization and an emulsion polymerization, in it, and making particles meet to it if needed. When preparing a toner by polymerization, it is preferred to knead electrification control resin and colorant of this invention using a roll etc., and to add beforehand, what was used as an electrification control resin composition to a polymerization nature monomer.

[0041]Although a toner of this invention remains as it is and is also applicable to development of electro photography, in order to adjust the electrostatic property of a toner, mobility, preservation stability, etc., it usually uses them for it, making particles (henceforth an external additive) of particle diameter smaller than this particle toner adhere or lay under the toner particle surface. An inorganic particle and organic resin particles are mentioned as an external additive. As an inorganic particle, a silica dioxide, an aluminum oxide, titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, barium titanate, strontium titanate, etc. are mentioned. As organic resin particles, methacrylate polymer particles, acrylic ester

polymer particles, Core shell type particles etc. in which styrene methacrylic-acid-ester copolymer particles, styrene acrylic ester copolymer particles, zinc stearate, calcium stearate, and shell were formed in with a methacrylic-acid-ester copolymer, and a core was formed with a styrene polymer are mentioned. In the case of a magnetic one component system developer, oxides, such as iron, cobalt, nickel, an alloy that makes them a subject, or a ferrite, may also be included. An inorganic oxide particle, especially silica dioxide particles are [among these] preferred. Especially silica dioxide particles by which could carry out hydrophobing processing of these particle surfaces, and hydrophobing processing was carried out are preferred. Although quantity in particular of an external additive is not limited, it is usually 0.1 to 6 weight section to particle toner 100 weight section. An external additive may be used combining two or more sorts. When using combining an external additive, a method of combining the inorganic particles or an inorganic particle which differs in mean particle diameter, and organic resin particles is preferred. In order to make an external additive adhere to said particle toner, it teaches mixers, such as a Henschel mixer, and an external additive and particle toner are agitated and are usually performed. In adjusting a toner with an underwater polymerization mentioned above, after carrying out the agitation mix of the external additive to a water dispersing element of moisture handbill particle toner, a wet method, such as carrying out spray desiccation, can also be used.

[0042]A toner for electro photography of this invention combines a good picture characteristic, fixing property, blocking resistance, preservation stability, and vinyl chloride-proof plasticizer nature and electrifying stability. Since this has low compatibility with a plasticizer which electrification control resin used for this invention realizes low melt viscosity in an elevated temperature in the state where a comparatively high glass transition temperature was held, and contains in VCM/PVC system resin, a rubber, etc. further, It is because a plasticizer does not shift to a developed toner image easily, and bleeding of a color material in a toner image is controlled since the toner image itself is ****.

Therefore, when long term storage of the copy by a toner using electrification control resin of this invention is carried out in the state where a vinyl chloride system transparent sheet etc. were made to contact, it is hard to produce a color change, adhesion of a toner on a sheet, etc.

[0043]Electrification control resin of this invention is excellent in color enhancement in coloring, and since stability to colorant is high, it shows high color fastness to light. Since a toner in this invention has good mixed-colors nature at the time of piling up not only with coloring in monochromatic but with other colors since it excels in transparency, it excels in the reproducibility of neutral colors. When a picture is formed on a bright film used for an overhead projector etc., a good color tone is shown also in a picture projected on a screen.

[0044]

[Example]Next, although an example is given and this invention is explained in detail, this invention is not limited to these examples. The part in these examples and % are weight references as long as there is no special mention. It evaluated by this example by the following methods.

1. Compute the number average molecular weight of polyester resin characteristic (1) number-average-molecular-weight polyester as a standard polystyrene equivalent unit in accordance with the GPC method.

(2) Measure the hydroxyl value of hydroxyl value polyester according to the method indicated in 2, 4 and 9 of "standard fats-and-oils assay method" (Japanese oil recovery study association), and 2-83 paragraph. A unit is mgKOH/g.

(3) Measure the glass transition temperature (T_g) of glass-transition-temperature polyester resin according to the DSC method specified to JIS K 7121. A unit is **.

[0045]2. The ratio (dv/dp) with the volume average particle diameter (dv) of the particle diameter polymer particle of a toner characteristic (1) toner and particle size distribution, i.e., volume average particle diameter, and number average particle diameters (dp) was measured by the multi-sizer (made

by Beckman Coulter). Measurement by this multi-sizer was performed on diameter:of aperture 100 micrometer, the medium: iso ton II, and measurement-particles number: 100000 piece conditions.

(2) The shape of the toner shape toner measured the value (d/r_s) which took the photograph with the scanning electron microscope, read the photograph with the nexus 9000 type image processing device, and broke the major axis of the toner by the minor axis. The measurement number of the toner at this time was performed by 100 pieces.

(3) Using the melt viscosity flow tester (the Shimadzu make, CFT-500C), the amount of samples was set to 1.0–1.3g, it measured by the following measuring condition, and the melt viscosity at 120 ** was measured.

Starting temperature : 35 **, and part [for /] and heating-rate: 3 ** preheating time: 5 minutes,

cylinder pressure: 10.0 kg-f/cm², Dice diameter : 0.5 mm, dice 1.0 mm in length, and 1g of shearing

stress: 2.451×10^5 Pa (4) THF insoluble daily dose toners are weighed precisely, It puts into a thimble (the ADVANTEC Co., Ltd. make, 86R size of 28x100 mm), and it is applied to Soxhlet extractor, and THF is put into a lower flask and extracted for 6 hours. Extracting solvents were collected after extraction, and in the evaporator, after separation, the soluble pitch extracted in the extracting solvent was weighed precisely, and was computed from the following calculations.

A THF insoluble daily dose (%) = $(T-S) / (T) \times 100$ T: The amount (g) of toner samples

S: The amount (g) of extraction solid content

[0046] (5) The volume specific resistance value of a volume specific resistance value toner, About 3 g of toners were put into a tablet molding machine 5 cm in diameter, the specimen was produced, having applied about 100 kg of load for 1 minute, and it was measured under with the temperature of 30 **, and a frequency of 1 kHz conditions using the dielectric loss measuring instrument (trade name: TRS-10 type, the Ando Electric Co., Ltd. make).

(6) The electrification quantity under electrification quantity L/L (the temperature of 10 **, 20% of humidity RH) and H/H (temperature [of 35 **], 80% of humidity RH) environment was measured, and the situation of the environmental variation was evaluated. The electrification quantity of a toner puts a toner into a commercial printer (24-sheet opportunity), and prints five printed patterns of half-tone after neglect under said environment one whole day and night.

Then, the toner on a developing roller was attracted to the suction type electrification quantity measuring device, and the electrification quantity per unit weight was measured from electrification quantity and suction quantity.

(7) Optimum dose of toners were put on the colorant dispersibility slide glass, the cover glass was hung from on the, it was heated to 170 ** with the hot plate, and melting of the toner was carried out, next power was applied with the cover glass, and the toner was crushed. The major axis which observes the portion whose thickness of the toner measured by the thickness gage (the ANRITSU CORP. make, trade name: K-402B) is 20 micrometers with an optical microscope, and exists in 100-micrometer square counted the number of a color particle of 0.2 micrometers or more.

[0047] 3. the printer (offing data company make.) of one ingredient of nonmagnetic development system of image evaluation (1) printing-density marketing Set a print form to a trade name "micro line 3010c", and a toner is put into a developer, The neglect back was performed under the environment (H/H) of the temperature of 35 **, and 80% of humidity, continuous printing was performed from the first stage with printing density 5% one whole day and night, black solid printing was performed at the time of the 20,000th sheet printing, and printing density was measured using the transmission type image concentration measuring apparatus by McBeth.

One whole day and night using the printer which carried out the fogging above-mentioned under the environment (H/H) of the temperature of 35 **, and 80% of humidity (2) After neglect, Continuous

printing was performed with printing density 5%, printing was stopped on the way after 20,000-sheet printing, and the toner of the nonimage area on the photo conductor after development was made to adhere to adhesive tape (Sumitomo 3M Scotch whisky mending tape 810-3-18). It was stuck on the print form and the whiteness degree (B) was measured with the whiteness degree plan (made by Nippon Denshoku). Similarly, only adhesive tape was stuck on the print form and the whiteness degree (A) was measured. The fogging value was computed in the formula of fogging (%) = (A-B). The one where this value is smaller shows that there is little fogging.

[0048][Composition of a precursor]

(Synthetic example 1) 545 copies of 4-methyl-hexahydrophthalic anhydrides, 284 copies of 2,2-bis(4-hydroxy cyclohexyl)-propane, and 171 copies of ethylene glycol were taught to the 3 Thu mouth flask provided with an agitator, the thermometer, the flowing-back condenser tube, the water sharing pipe, and the nitrogen gas introducing pipe. The total of a hydroxyl value [X]The total of /acid value The ratio of [Y] is 1.20. It stirs introducing nitrogen gas, and it was made to react at 200 ** for 3 hours, removing the water generated during a reaction. Next, 0.5 copy of tetrabutoxy titanate was added, reaction temperature was raised to 220 **, the pressure in a flask was reduced little by little, it was made 5 or less mmHg 1.5 hours afterward, the reaction was continued after that for further 3 hours, and polyester precursor (I) was obtained. 2,050 and a hydroxyl value were [68 mgKOH/g and the glass transition temperature of the obtained polyester precursor A of the number average molecular weight] 62 **.

[0049](Synthetic example 2) 484 copies of 4-methyl-hexahydrophthalic anhydrides, 373 copies of 2,2-bis(4-hydroxy cyclohexyl)-propane, and 143 copies of ethylene glycol were taught to the 3 Thu mouth flask provided with an agitator, the thermometer, the flowing-back condenser tube, the water sharing pipe, and the nitrogen gas introducing pipe. Hydroxyl value total [X]/acid value The ratio of [Y] is 1.10. It stirs introducing nitrogen gas, and it was made to react at 200 ** for 3 hours, removing the water generated during a reaction. Next, 0.3 copy of iron acetylacetonate was added, reaction temperature was raised to 220 **, the pressure in a flask was reduced little by little, it was made 5 or less mmHg 1.5 hours afterward, the reaction was continued after that for further 3.5 hours, and polyester precursor (II) was obtained. 3,440 and a hydroxyl value were [53 mgKOH/g and the glass transition temperature of the obtained polyester precursor B of the number average molecular weight] 70 **.

[0050][Composition of a hexahydro terephthalic acid screw (beta-hydroxyethyl)]

(Synthetic example 3) 557 copies of 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and 443 copies of ethylene glycol were taught to the 3 Thu mouth flask provided with an agitator, the thermometer, the flowing-back condenser tube, the water sharing pipe, and the nitrogen gas introducing pipe. It stirs introducing nitrogen gas, and it was made to react at 180 ** for 5 hours, removing the water generated during a reaction. Reaction temperature was raised to 200 **, the pressure in a flask was reduced little by little, it was made 5 or less mmHg 1.5 hours afterward, the reaction was continued after that for further 2 hours, and the hexahydro terephthalic acid screw (beta-hydroxyethyl) was obtained. The hexahydro terephthalic acid screw (beta-hydroxyethyl) was a water-white fluid.

[0051][Composition of electrification control resin]

(Example 1) In the 3 Thu mouth flask provided with an agitator, the thermometer, the flowing-back condenser tube, the water sharing pipe, and the nitrogen gas introducing pipe. 18 copies of hexahydro terephthalic acid screws (beta-hydroxyethyl) obtained in the polyester precursor (I)80 copy obtained in the synthetic example 1, two copies of 5-Na sulfoisophtharate methyl ester, and the synthetic example 3 were prepared. It stirs introducing nitrogen gas, and it was made to react at 200 ** for 5 hours, removing the water generated during a reaction. 0.3 copy of iron acetylacetonate was added, reaction temperature was raised to 220 **, the pressure in a flask was reduced little by little, it was made 5 or less mmHg 1.5 hours afterward, the reaction was continued for further 5 hours, and

polyester resin (III) was obtained. The number average molecular weight of obtained polyester resin C was a solid of the light yellow transparence 12 mgKOH/g and whose glass transition temperature 11,420 and a hydroxyl value are 63 **.

[0052](Example 2) In the 3 Thu mouth flask provided with an agitator, the thermometer, the flowing-back condenser tube, the water sharing pipe, and the nitrogen gas introducing pipe. 15 copies of hexahydro terephthalic acid screws (beta-hydroxyethyl) obtained in the polyester precursor (II)80 copy, five copies of 5-Na sulfoisophtharate methyl ester, and the synthetic example 3 which were acquired in the synthetic example 2 were prepared. It stirs introducing nitrogen gas, and it was made to react at 200 ** for 5 hours, removing the water generated during a reaction. 0.5 copy of iron acetylacetonate was added, reaction temperature was raised to 220 **, the pressure in a flask was reduced little by little, it was made 5 or less mmHg 1.5 hours afterward, the reaction was continued for further 5 hours, and polyester resin (IV) was obtained. The number average molecular weight of obtained polyester resin D was a solid of the light yellow transparence 16 mgKOH/g and whose glass transition temperature 10,860 and a hydroxyl value are 68 **.

[0053](Reference example 1) 20 copies of hexahydro terephthalic acid screws (beta-hydroxyethyl) obtained in the polyester precursor (I)80 copy and the synthetic example 3 which were acquired in the synthetic example 2 were taught to the 3 Thu mouth flask provided with an agitator, the thermometer, the flowing-back condenser tube, the water sharing pipe, and the nitrogen gas introducing pipe. It stirs introducing nitrogen gas, and it was made to react at 200 ** for 5 hours, removing the water generated during a reaction. 0.5 copy of iron acetylacetonate was added, reaction temperature was raised to 220 **, the pressure in a flask was reduced little by little, it was made 5 or less mmHg 1.5 hours afterward, the reaction was continued for further 5 hours, and polyester resin (V) was obtained. The number average molecular weight of obtained polyester resin (V) was a solid of the light yellow transparence 10 mgKOH/g and whose glass transition temperature 11,800 and a hydroxyl value are 62 **.

[0054][Manufacture of a toner]

(Example 3) In the solution which dissolved 9.8 copies of magnesium chlorides (water-soluble polyvalent metallic salt) in 250 copies of ion exchange water. It added gradually under stirring of the solution which dissolved 6.9 copies of sodium hydroxide (hydroxylation alkaline metal) in 50 copies of ion exchange water, and magnesium hydroxide colloid (metal hydroxide colloid of difficulty water solubility) dispersion liquid were prepared. They are number average particle diameters of a drop about the particle size distribution of said generated colloid. D50 (50% accumulated of number particle size distribution) and D90 (90% accumulated of number particle size distribution) were measured with the particle-size-distribution measuring device (a SALD2000A type, the Shimadzu Corp. make). In measurement by this particle-size-distribution measuring instrument, it carried out on condition of salt solution use 10% as carrier fluid at the time of drop measurement for [refractive-index =1.55-0.20i and ultrasonic-exposure-time =] 5 minutes.

[0055]The polymerization nature monomer composition for cores which consists of 80.5 copies of styrene, and 19.5 copies of butyl acrylates, One copy of polyester resin (III) manufactured in Example 1 as electrification control resin, Wet milling was performed for seven copies of carbon black (the Mitsubishi Chemical make, trade name "#25B"), two copies of t-dodecyl mercaptans, and dipentaerythritol hexa Millis Tait 10 copy using the media type wet grinding mill, and the monomer composition for cores was obtained. On the other hand, two copies of methyl methacrylate and 100 copies of water were micro-disperse--ization-processed with the ultrasonic emulsification machine, and the water dispersion of the polymerization nature monomer for shell was obtained. D90 was 1.6 micrometers when the particle diameter of the drop of the polymerization nature monomer for shell was measured by (a SALD2000A type and the Shimadzu Corp. make).

[0056]In the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid (four copies of amounts of colloid)

obtained with the above. stirring until it throws in said monomer composition for cores and a drop is stabilized -- there -- t-butylperoxy-2-ethylhexanoate (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make.) Trade name "par butyl O" After adding five copies, using EBARAMAIRUDA (the Ebara Corp. make, kind name "MDN303V"), quantity shearing stirring during 30 minutes was carried out at the number of rotations of 15,000 rpm, and the drop of the monomer composition was corned. When put the water dispersion of this corned polymerization nature monomer composition for cores into the reactor equipped with stirring wings, a polymerization reaction was made to start at 90 °C and polymerization conversion reached to about 100%, it sampled and the particle diameter of the core was measured. As a result, volume average particle diameter (dv) was 7.2 micrometers. The water dispersion and 2,2'-azobis (2-methyl- N. -(2-hydroxyethyl)- the solution which dissolved 0.2 copy of propionamide (the Wako Pure Chem make, trade name "VA-086") in 65 copies of distilled water was put into the reactor) of said polymerization nature monomer for shell After continuing a polymerization for 8 hours, the reaction was suspended and the water dispersion of pH 9.5 particle toner was obtained.

[0057]After making pH of the system or less into five with sulfuric acid, performing acid cleaning (for 25 °C and 10 minutes) and filtration separating water, stirring the water dispersion of the particle toner obtained with the above, 500 copies of ion exchange water was newly added and re-slurred, and backwashing by water was performed. Then, again, after the repetition line carried out filtering separation of the solid content for drying and backwashing by water several times, the dryer performed 2 day-and-night desiccation at 45 °C, and particle toner was obtained. The volume average particle diameter (dv) which took out and measured dry particle toner was 7.2 micrometers, and volume-average-particle-diameter (dv) / number average particle diameters (dp) were 1.23. rl/rs was 1.1 and the amount of gels was 11%. The major axis of the number of color particles of 0.2 micrometers or more which exists in an unit area was two pieces. To 100 copies of particle toner obtained with the above, 0.6 copy of colloidal silica (the product made by Aerosil, a trade name "R972") by which hydrophobing processing was carried out was added, it mixed to it using the Henschel mixer, and the toner was prepared. The obtained evaluation of the characteristic of a toner, a picture, etc. is shown in Table 1.

[0058](Example 4) In Example 3, polyester resin (IV) was used instead of polyester resin (III) as electrification control resin, and also the toner was obtained like Example 3. The characteristic of a toner and the evaluation result of a picture which were obtained are shown in Table 1.

[0059](Comparative example 1) In Example 3, one copy of polyester resin (V) manufactured by the reference example 1 instead of electrification control resin in the polymerization nature monomer composition for cores is used, Two copies of salicylic acid metal salt system charge controlling agents (Orient chemical industry company make, trade name "BONTORON E-84") were used as a charge controlling agent, and also the toner was obtained like Example 1. The obtained evaluation of the characteristic of a toner, a picture, etc. is shown in Table 1.

[0060](Comparative example 2) In Example 3, as electrification control resin, instead of polyester resin (III), Styrene butyl acrylate and a 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid copolymer (the weight average molecular weight 12,000, the glass transition temperature of 67 °C, 7% of functional group amount) were used, and also the toner was obtained like Example 3. The obtained evaluation of the characteristic of a toner, a picture, etc. is shown in Table 1.

[0061]

[Table 1]

【表 1】

	実施例		比較例	
	3	4	1	2
トナー特性				
d v (μm)	7.3	7.1	7.6	7.4
d v / d p	1.21	1.19	1.25	1.23
形状 (r l / r s)	1.2	1.1	1.2	1.2
熔融粘度 (Pa · s)	6600	5800	6900	7900
T H F 不溶分量 (%)	16	12	18	21
体積固有抵抗 ($\log (\Omega \cdot \text{cm})$)	11.5	11.6	10.6	11.1
L / L 帯電 ($\mu\text{C} / \text{g}$)	-28	-41	-14	-33
H / H 帯電 ($\mu\text{C} / \text{g}$)	-26	-40	-8	-15
着色剤分散性 (個)	5	3	173	15
画像評価				
印字濃度	1.52	1.48	1.18	1.39
カブリ	0.5	0.7	10.6	11.3

[0062] From Table 1, the toner of the comparative example 1 and the comparative example 2 which did not use electrification control resin of this invention understands that printing density is [which has much fogging] also low. On the other hand, the toner using electrification control resin of this invention has high environmental stability, pigment dispersibility is good, there is little fogging, and it turns out that printing density can be made high.

[0063]

[Effect of the Invention] The toner for electro photography using electrification control resin of this invention, Also in the fixing apparatus which combined the heat-resistant film and thermal head in which power saving and a quick start are possible, the interval of fixing starting temperature and offset starting temperature is large, and the good low-temperature-fixation characteristic, the surface smoothness of a high fixed image, and high-temperature-preservation nature are shown. moreover -- since it excels in the stability of electrification quantity and excels in the dispersibility of colorant, the reproducibility of a color picture is high, a clear picture can be acquired, there is little fogging and printing density can also be made high -- the color projection to a vinyl chloride resin sheet -- it sticks and is hard to start ****. The electrification quantity of a toner is controllable by changing the amount of monomers containing the sulfonic group etc. by which copolycondensation is carried out into electrification control resin.

[Translation done.]

刊行物2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-215853

(P2003-215853A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
G 0 3 G 9/097		C 0 8 G 63/688	2 H 0 0 5
C 0 8 G 63/688		G 0 3 G 9/08	3 4 4 4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-17856 (P2002-17856)

(22) 出願日 平成14年1月28日 (2002.1.28)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 岸本 琢治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

【添付書類】

12  072

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電制御樹脂及び電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れたトナーを得るために好適な帯電制御樹脂を提供すること、及び帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れ、カブリの発生がなく、印字濃度が高く、さらに低温定着性及び高温保存性のバランスに優れ、樹脂シートへの色写りや貼り付きを起こし難い電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも、環構造を有する2価カルボン酸化合物 (A)、環構造を有する2価アルコール

(B) 及びスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物及び／又は多価アルコール (C) を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂を得る。この帯電制御樹脂を着色剤とともに重合性単量体中に混合し、この混合物を水中で液滴化し、懸濁重合することによって着色粒子を得、これにシリカなどを外添して電子写真用トナーを得る。

(2)

特開2003-215853

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分として重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項2】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）並びに環式2価カルボン酸化合物（B）を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項3】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）、環式2価カルボン酸化合物（B）並びに環式2価アルコール（C）を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項4】 スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）、環式2価カルボン酸化合物（B）、環式2価アルコール（C）並びに鎖式2価アルコール（E）を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂。

【請求項5】 環式2価カルボン酸化合物（B）が、脂環族2価カルボン酸化合物である請求項2～4記載の帯電制御樹脂。

【請求項6】 環式2価アルコール（C）が、脂環族2価アルコールである請求項2～5記載の帯電制御樹脂。

【請求項7】 脂環族2価カルボン酸化合物が、脂環を構成する隣り合った2個の炭素原子それぞれにカルボキシル基又はカルボン酸誘導体基が結合した化合物である請求項5記載の帯電制御樹脂。

【請求項8】 環式2価アルコール（C）が、ビス（ヒドロキシシクロヘキシル）-アルカンである請求項6記載の帯電制御樹脂。

【請求項9】 請求項1～8記載のいずれかの帯電制御樹脂、結着樹脂及び着色剤を含有してなる電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電制御樹脂及びそれを用いた電子写真用トナーに関するものであり、詳細には帯電量をコントロールするために用いられる及びその帯電制御樹脂と結着樹脂と着色剤とを含有する電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、フルカラー電子写真装置、特にデジタル化されたフルカラー電子写真装置が注目されてきており、OA化の伸展に伴って広く市場に展開しつつある。電子写真装置に用いられる電子写真用トナー（以下、単に「トナー」ということがある。）としては、主に、結着樹脂に、着色剤、帯電制御剤等を加えて混練し、次いで粉碎、さらに分級する、いわゆる粉砕法によ

って製造される粒子（粉砕法粒子）、又は、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤等の混合物を懸濁重合、乳化重合、分散重合などの方法で重合して、必要に応じて会合させることによって製造される粒子（重合法粒子）とが主に用いられている。

【0003】帯電制御剤として、含金属染料、カルボキシル基または窒素含有基を有する有機化合物並びにそれらの金属錯体等が用いられていたが、近年では高速化、カラー化などに伴い、非汚染性、低温定着性及び画像表面光沢に優れたトナーが得られやすい樹脂製の帯電制御剤（以下、「帯電制御樹脂」という。）が種々提案されている。例えば、スルホン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体を帯電制御樹脂として用いることが提案されている。しかしながら、超高速印刷や超細密カラー印刷においては帯電の安定性、着色剤の分散性が不十分であり、かぶりの発生、画像濃度低下などが起きやすかった。また、塩化ビニル樹脂シートに色写りや、貼り付きを起こすことがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みなされたものであって、帯電量の安定性に優れ、且つ着色剤の分散性に優れたトナーを得るために好適な帯電制御樹脂を提供することを目的とする。更に、本発明は、帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れ、かぶりの発生がなく、印字濃度が高く、さらに低温定着性及び高温保存性のバランスに優れ、樹脂シートへの色写りや貼り付きを起こし難い電子写真用トナーを提供することを目的とする。本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分として重縮合してなるポリエステル樹脂が、帯電量の安定性、着色剤の分散性を大幅に向上させることを見出し、さらにそのポリエステル樹脂を帯電制御樹脂として用いたトナーが、帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れ、さらに低温定着性及び高温保存性のバランスに優れ、樹脂シートへの色写りや貼り付きを起こし難いことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分として重縮合してなるポリエステル樹脂からなる帯電制御樹脂が提供され、該帯電制御樹脂、結着樹脂及び着色剤を含有してなる電子写真用トナーが提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の帯電制御樹脂は、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）を必須成分

(3)

特開2003-215853

として重合してなるポリエステル樹脂からなるものである。

【0007】本発明の帯電制御樹脂を構成するスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物(A1)としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸メチルエステル、4-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸無水物、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸、5-スルホヘキサヒドロイソフタル酸、5-スルホヘキサヒドロイソフタル酸メチルエステル、4-スルホヘキサヒドロフタル酸、4-スルホヘキサヒドロフタル酸無水物などの芳香族多価スルホン酸；5-スルホテトラヒドロイソフタル酸、5-スルホテトラヒドロイソフタル酸メチルエステル、4-スルホテトラヒドロフタル酸、4-スルホテトラヒドロフタル酸無水物などの脂環族多価スルホン酸；及びそれらの塩等が挙げられる。スルホン酸塩としては、アンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩が挙げられる。特に帯電制御樹脂として用いる場合には、K塩またはNa塩が好ましい。また、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価アルコール(A2)としては、2,3-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼンスルホン酸、3,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼンスルホン酸及びそれらの塩等が挙げられる。スルホン酸塩としては、アンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩が挙げられる。特に帯電制御樹脂として用いる場合には、K塩またはNa塩が好ましい。

【0008】本発明ではスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物(A1)及び/又は多価アルコール(A2)の量は、帯電制御樹脂を構成する全単量体(全カルボン酸成分と全アルコール成分との合計)の、通常、0.2~20mol%、好ましくは、0.5~10mol%である。この多価カルボン酸化合物(A1)及び/又は多価アルコール(A2)を重合成分として含有することによって、トナー中の顔料の分散性が向上し、トナーの帯電性を制御することができる。

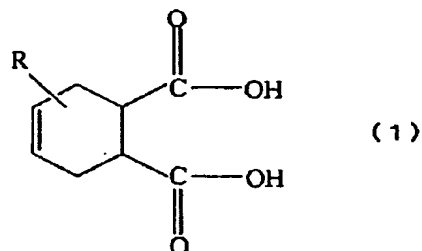
【0009】本発明の帯電制御樹脂には、環式2価カルボン酸化合物(B)を共重合することが好ましい。環式2価カルボン酸化合物(B)としては、芳香族2価カルボン酸化合物及び脂環族2価カルボン酸化合物が挙げられ、脂環族2価カルボン酸化合物が好ましい。芳香族2価カルボン酸化合物としては、1,5-ナフタル酸、2,6-ナフタル酸、ジフェン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸及びこれらのアルキル置換体、並びにこれらの酸無水物、ハロゲン化物、エステル化物、アミド化物などの誘導体が挙げられる。

【0010】脂環族2価カルボン酸化合物は、脂環構造と2個のカルボキシル基又はカルボン酸誘導体基とが分子構造中に存する化合物である。脂環構造としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロヘキセン環などの単環；ノルボルナン環、ノルボルネン環などの多環のものが挙げられる。好適な脂環族2価カルボン酸化合物としては、カルボキシル基又はカルボン酸誘導体基(アミド基、エステル基、酸無水物基、酸ハロゲン化物)が、脂環を構成する2個の炭素原子それぞれに結合してなる脂環族2価カルボン酸化合物；特に一般式(1)又は(2)で表される脂環族2価カルボン酸またはそれらの無水物のようなアルキル基が脂環に置換基として結合しているものである。なお、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8個のもの、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。

【0011】

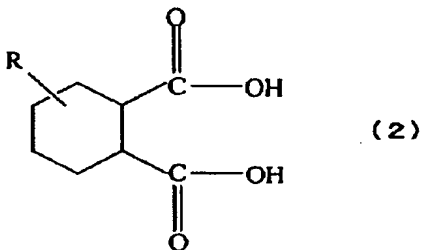
【化1】

20



【0012】

30 【化2】



40

【0013】式(1)又は(2)中のRは、アルキル基である。

【0014】本発明で好ましく使用される脂環族2価カルボン酸化合物は、たとえば、ブタジエン、イソブレン、ビベリレン、シクロペンタジエンなどのジエン化合物と；無水マレイン酸とを反応させ、必要に応じて水素化すること等によって得られる。脂環族2価カルボン酸化合物の具体例としては、テトラヒドロテレフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、テトラヒドロフタル酸；ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、

50

(4)

特開2003-215853

ヘキサヒドロフタル酸；3-アルキルテトラヒドロテレフタル酸、4-アルキルテトラヒドロテレフタル酸、3-アルキルテトラヒドロイソフタル酸、4-アルキルテトラヒドロイソフタル酸、3-アルキルテトラヒドロフタル酸、4-アルキルテトラヒドロフタル酸；3-アルキルヘキサヒドロテレフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロテレフタル酸、3-アルキルヘキサヒドロイソフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロイソフタル酸、3-アルキルヘキサヒドロフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロフタル酸；3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロテレフタル酸、3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロイソフタル酸、3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸；3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロテレフタル酸、3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロイソフタル酸、3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタル酸；

【0015】2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロテレフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロテレフタル酸、2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロイソフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロイソフタル酸、2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸；2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロテレフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロテレフタル酸；2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロイソフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロイソフタル酸、2-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタル酸、3-アルキル-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタル酸；が挙げられる。

【0016】脂環族2価カルボン酸化合物の誘導体の具体例としては、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、3-アルキルテトラヒドロフタル酸無水物、3-アルキルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-アルキルテトラヒドロフタル酸無水物、4-アルキルヘキサヒドロフタル酸無水物などの酸無水物；エステル化物、ハロゲン化物、アミド化物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、3-アルキルテトラヒドロフタル酸、3-アルキルヘキサヒドロフタル酸、4-アルキルテトラヒドロフタル酸、4-アルキルヘキサヒドロフタル酸およびそれらの無水物が、流動性の高い帯電制御樹脂を与え、トナーに該帯電制御樹脂を用いた場合には着色剤の分散性に優れるトナーが得られるので好ましい。環式2価カルボン酸化合物(B)の量は、帯電制御樹脂を構成する全多価カルボン酸成分の、通常、70~100モル%、特に、80~100モル%であることが好ましい。この割合が少ないと十分な

溶解性が得られないことがある。

【0017】帯電制御樹脂を構成するカルボン酸成分として、必要に応じて、環式2価カルボン酸化合物(D)や3価以上のカルボン酸化合物(F)を共重合させても良い。共重合可能な環式2価カルボン酸化合物

(D)としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などが挙げられる。3価以上の多価カルボン酸化合物(F)としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸などが挙げられる。環式2価カルボン酸化合物(D)の割合は、全カルボン酸成分の15モル%以下が好ましい。この割合が大きくなると、ポリエステル前駆体のガラス転移温度が低下してトナーの耐ブロッキング性が低下する。3価以上の多価カルボン酸化合物(F)の割合は、全カルボン酸成分の5モル%以下が好ましい。この割合が大きくなると、ポリエステルの重量平均分子量が高くなるために、トナーの溶解特性が低下して、定着性が悪くなる。

【0018】本発明の帯電制御樹脂には、環式2価アルコール(C)を共重合することが好ましい。環式2価アルコール(C)としては、芳香族2価アルコールと脂環族2価アルコールが挙げられ、脂環族2価アルコールが好ましい。芳香族2価アルコールとしては、パラキシリレンジグリコール、メタキシリレンジグリコール、オルトキシリレンジグリコール、1, 4-フェニレンジグリコールのエチレンオキシサイド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物およびプロピレンオキシサイド付加物などが挙げられる。脂環族2価アルコールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン(すなわち、水素化ビスフェノールA)、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 2-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物およびプロピレンオキシサイド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ジシクロヘキシル4, 4'-ジオールなどが挙げられる。これらのうち水素化ビスフェノールAなどのビス(ヒドロキシシクロヘキシル)-アルコールが好ましい。環式2価アルコール(C)の量は、帯電制御樹脂を構成する全多価アルコール成分の2~60モル%であると好ましく、2~60モル%であると更に好ましい。環式2価アルコール(B)の量が少なすぎるとガラス転移温度が低くなり、耐ブロッキング性の改善効果が低下する傾向になる。逆に脂環族2価アルコールの量が多くなりすぎると帯電制御樹脂の分子量が低くなりやすい。

【0019】帯電制御樹脂を構成する他のアルコール成分として、環式2価アルコール(E)を共重合させる

(5)

特開2003-215853

ことが好ましい。また、3価以上のアルコール（G）を共重縮合させてもよい。鎖式2価アルコール（E）としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの直鎖状脂肪族グリコール；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールなどの分岐鎖状脂肪族グリコールなどが挙げられる。これらの中でも、直鎖状脂肪族グリコールが好ましく、その中でもエチレングリコールが特に好ましい。3価以上のアルコール（G）としては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、シクロヘキサントリオール、トリス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンなどが挙げられる。

【0020】本発明の帯電制御樹脂の分子量は、ゲルパミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算数平均分子量で、好ましくは5,500～30,000、特に好ましくは7,500～15,000である。分子量がこの範囲にあることによって帯電制御樹脂の分散性が良くなり、帯電の安定性が高くなる。また、本発明の帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは50℃以上、特に好ましくは50～80℃である。ガラス転移温度が50℃以上であれば、トナーの保存性が改良される。

【0021】本発明の帯電制御樹脂は、水酸基価が通常1～100mg KOH/gであり、好ましくは5～50mg KOH/gのものである。水酸基価が小さいと、定着性が悪くなり、画像の表面に大きな凹凸が生じて平滑性が低下することがある。逆に大きいと、ホットオフセット発生温度が低くなり、さらに親水性が高くなって、環境変化によって帯電量が変化しやすい傾向にある。また、帯電制御樹脂は、高温高湿環境での水分の影響を少なくするために、芳香環をより少なくすることが好ましい。

【0022】本発明の帯電制御樹脂は、ポリエステルを製造する公知の方法（すなわち、重縮合方法）と同様の方法で得ることができる。多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを重縮合するにあたり、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを合計した全単量体中、アルコール性反応性基の水酸基価の総数〔X〕が前記カルボン酸性反応性基の酸価の総数〔Y〕よりも小さくならない条件で行うことが、ポリエステルの分子量を高くし、且つ水酸基価を高くすることができるので好適である。アルコール性反応性基の水酸基価の総数〔X〕とカルボン酸性反応性基の酸価の総数〔Y〕との割合は

〔X〕／〔Y〕の当量比1.00以上が好ましく、1.01～1.5がより好ましく、1.03～1.3の範囲が特に好ましい。ここでアルコール性反応性基とは、エステル結合を形成させるアルコール性の官能基をいい、通常、ヒドロキシル基などが挙げられる。カルボン酸性反応性基とは、エステル結合を形成させるカルボン酸性の官能基をいい、通常、カルボキシル基又はカルボン酸誘導体基などが挙げられる。

【0023】重縮合反応は、例えば、反応温度100～300℃、好ましくは150～280℃で行われ、特に不活性ガスの存在下で行うのが好ましい。必要に応じて、トルエン、キシレンなどの、水と共沸する非水溶性の有機溶媒を使用してもよい。また重縮合反応を減圧下（通常、0.1～500mmHg、好ましくは0.5～200mmHg、より好ましくは1～50mmHg）で行ってもよい。また、この重縮合反応には、通常、エステル化触媒が用いられる。エステル化触媒としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、硫酸、リン酸などのブレンステッド酸；酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、ステアリン酸亜鉛；鉄や亜鉛のアセチルアセトナート；金属アルコキシド；アルキル錫オキシライド、ジアルキル錫オキシライド、有機チタン化合物などの有機金属化合物；酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化バナジウムなどの金属酸化物；ヘテロポリ酸などが挙げられ、得られたポリエステルを高分子量化できる点でチタンアルコキシライド、ヘテロポリ酸又は鉄アセチルアセトナートが好ましい。

【0024】本発明の帯電制御樹脂を得るためには、上記カルボン酸化合物及びアルコールを、所望の組成比で仕込み一括して反応させてもよいが、分子量の調整が容易である点から次の方法が好ましい。即ち、環式2価カルボン酸化合物（B）と環式2価アルコール（C）とを、好ましくは、環式2価カルボン酸化合物（B）、環式2価アルコール（C）並びに鎖式2価カルボン酸化合物（D）及び／又は鎖式2価アルコール（E）とを、重縮合させて前駆体を得、次いで、この前駆体とスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価アルコール（A2）とを重縮合させる。

【0025】前駆体は、そのポリスチレン換算数平均分子量が1,500～5,000、好ましくは、2,000～4,000である。数平均分子量はゲルパミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算値である。分子量がこの範囲にあることによって帯電制御樹脂の分散性が高くなる。前駆体のガラス転移温度は、好ましくは50℃以上、特に好ましくは50～80℃である。ガラス転移温度が50℃以上であればトナーの保存性が改良される。

【0026】前駆体とスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物（A1）及び／又は多価ア

(6)

特開2003-215853

ルコール(A2)との重縮合においては、スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物(A1)及び/又は多価アルコール(A2)以外の、多価カルボン酸化合物及び/又は多価アルコールを重縮合成分として用いることが好ましい。スルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物(A1)及び/又は多価アルコール(A2)以外の、多価カルボン酸化合物及び/又は多価アルコールを用いると分子量の調整が容易になり高分子量の帯電制御樹脂を得ることができる。これらの多価カルボン酸化合物は、特に制限されず、前述したような、芳香族2価カルボン酸化合物及び脂環族ジカルボン酸化合物のような環式2価カルボン酸化合物(B)、鎖式2価カルボン酸化合物(D)、3価以上のカルボン酸化合物(F)などを挙げることができる。これらの中でも、テレフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸のごとき、環を構成する隣り合わない2個の炭素原子それぞれにカルボキシル基又はカルボン酸誘導体基が結合した環式2価カルボン酸化合物が好ましく、テレフタル酸ビス(ヒドロキシアルキル)、テトラヒドロテレフタル酸ビス(ヒドロキシアルキル)若しくはヘキサヒドロテレフタル酸ビス(ヒドロキシアルキル)が挙げられる。これらの多価アルコールも、特に制限されず、前述したような、芳香族2価アルコールや脂環族2価アルコールのような環式2価アルコール(C)、鎖式2価アルコール(E)、3価以上のアルコール(G)などを挙げることができる。前駆体とスルホン酸基若しくはその塩を含有する多価カルボン酸化合物(A1)及び/又は多価アルコール(A2)との重縮合用いる、その他の多価カルボン酸化合物又は多価アルコールの合計量は、前駆体100重量部に対して、好ましくは10~50重量部、特に好ましくは20~40重量部である。この多価カルボン酸化合物又は多価アルコールの量が上記範囲にあることによって、流動性を損なわずに高分子量化することができるので好ましい。

【0027】本発明のトナーは、前記本発明の帯電制御樹脂と、結着樹脂と、着色剤とを含有してなるものである。本発明のトナーは、本発明の帯電制御樹脂を、後記の結着樹脂100重量部に対して通常、0.01~20重量部、好ましくは0.03~10重量部含有している。帯電制御樹脂の量が少ないと帯電制御性能が顕われず、多すぎると環境変動による帯電量の変化幅が大きくなりやすい。本発明のトナーでは、本発明の帯電制御樹脂以外に、他の帯電制御剤を併用しなくても実用上十分な帯電特性を示す。しかしながら微調整などの目的で、従来の帯電制御剤を併用してもよい。他の帯電制御剤として、各種の正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることが可能である。例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、スピロンブ

ラックTRH(保土ヶ谷化学工業社製)、T-77(保土ヶ谷化学工業社製)、ポントロンS-34(オリエント化学工業社製)、ポントロンE-84(オリエント化学工業社製)、ポントロンN-01(オリエント化学工業社製)、コピーブルー-PR(クラリアント社製)等の帯電制御剤および/または4級アンモニウム(塩)基含有(メタ)アクリレート系共重合体、スルホン酸(塩)基含有アクリレート系共重合体等の他の帯電制御樹脂を挙げることができる。

10 【0028】本発明トナーで用いられる結着樹脂は、トナーの結着樹脂として通常に使われている重合体を使用することができる。具体的には、ポリスチレン、スチレン-(メタ)アクリレート共重合樹脂、上記以外のポリエステル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシアノアリアルエーテル、(メタ)アクリレート樹脂、ノルボルネン系樹脂、スチレン系樹脂の核水添物、スチレン-イソプレン-スチレンブロックポリマーの核水添物などが挙げられる。

20 【0029】本発明で用いられる着色剤としては、黒色着色剤、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などがある。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染料類、コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20~40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、またトナーの環境への安全性も高まるので好ましい。イエロー着色剤としては、アゾ系染料、縮合多環系染料等の化合物が用いられる。具体的にはC.1.ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系染料、縮合多環系染料等の化合物が用いられる。具体的にはC.1.ピグメントレッド4、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C.1.ピグメントバイオレット19、等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC.1.ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。これら着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部である。

50 【0030】本発明のトナーは、低温定着性の改善、フイルミング防止などの観点から離型剤を含有していても

(7)

特開2003-215853

よい。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンドリラ、カルナウバ、ライス、木ロウなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ジペンタエリスリトールヘキサミリスレートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0031】これらのうち、合成ワックス（特にフィッシュアトロブシュワックス）、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。これらのなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは50～180℃、特に好ましくは60～160℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物が、トナーとしての定着・剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が1000以上であり、ステレン100重量部に対して25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部である。

【0032】本発明のトナーは、体積平均粒径（ d_v ）が1～10 μm 、好ましくは3～8 μm であり、体積平均粒径と個数平均粒径（ d_p ）の比（ d_v/d_p ）が1～2.0、好ましくは1～1.5である。また、トナーの長径 r_l を短径 r_s で割った値（ r_l/r_s ）が1～1.3の範囲であることが好ましい。この比が大きくなると、感光体上のトナー像を紙等の転写材に転写する転写性が低下したり、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同士の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性が低下することがある。

【0033】本発明のトナーは、120℃での熔融粘度が、通常、10,000Pa・s以下、好ましくは100～10,000Pa・s、より好ましくは1,000～8,000Pa・sである。このような熔融粘度を持つトナーによれば高速での印刷によっても高画質が実現する。粘度測定は、フローテスターを用いて測定することができる。また、フローテスターによる軟化温度が、通常、50～80℃、好ましくは60～70℃であり、流出開始温度が、通常90～150℃、好ましくは100～130℃である。軟化温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがあ

る。流出開始温度が低いとホットオフセット耐性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。本発明のトナーは、示差走査熱量計によるガラス転移温度が、通常、0～80℃、好ましくは40～70℃である。ガラス転移温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0034】本発明のトナーは、テトラヒドロフラン（THF）不溶分量が、通常、0～50%、好ましくは0～20%である。50%以上では、グロスの低下や透明性の悪化が発生する。THF不溶分量は後述の方法によって測定することができる。本発明に用いる好ましいトナーは、誘電体損測定器による体積固有抵抗値（ $10\text{g}(\Omega\cdot\text{cm})$ ）が、通常10～13、好ましくは10.5～12.5のものである。体積固有抵抗値が小さいと、カブリが発生することがあり、逆に大きいと、トナー飛散、カブリ、フィルミングまたはクリーニング不良が発生することがある。また、本発明のトナーは、高温高湿環境（H/H環境）、低温低湿環境（L/L環境）での帯電量変化が少ないこと、所謂環境安定性が高いことが好ましい。その際、各環境間での帯電量の変化量は5 $\mu\text{C/g}$ 以下であることが好ましい。環境安定性が低い場合、カブリが発生することがある。

【0035】本発明のトナーは、温度170℃で溶解して膜厚20 μm にしたトナーの面積100 $\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径0.2 μm 以上の着色剤粒子数が、50個以下、好ましくは30個以下、さらに好ましくは20個以下である。この数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなることがある。分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定する。

【0036】また、本発明のトナーは、上述したトナーの外部を他の重合体により被覆することでコアシェル構造（カプセル構造ともいう）の粒子とすることができる。コアシェル構造粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低湿化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

【0037】コアシェル型トナーの場合、コア層を構成する重合体のガラス転移温度は、通常0～80℃、好ましくは40～60℃である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなることがあり、逆に低すぎると、保存性が低下することがある。また、シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、結着樹脂としてコア層を構成する重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、トナーの保存性を向上させるために、通常50～130℃、好ましくは60～120℃、より好ましくは80～110℃である。これより低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下すること

(8)

特開2003-215853

がある。コア層を構成する重合体のガラス転移温度とシェル層を構成する重合体のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。この差より小さいと保存性と定着性のバランスが低下することがある。

【0038】コアシェル型トナーのコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20～99.9/0.1で使用ある。シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることもある。

【0039】さらにトナー中の残留金属（イオン）量を制限するのが望ましい。特にマグネシウムやカルシウムなどの金属（イオン）が現像剤中に残留していると、高温条件下では吸湿を起こし現像剤の流動性を低下させ、画質に悪影響を及ぼすことがある。マグネシウムやカルシウム（以下、単に残留金属という）の現像剤中の含有量の少ないものは、高温高温条件下でも、1分間に30枚以上を印刷できる高速機で高い印字濃度、カブリのない良好な画質を与えることができる。残留金属量は、好ましくは170ppm以下、より好ましくは150ppm以下、特に好ましくは120ppm以下である。残留金属を低減させるには、例えばトナー製造工程の脱水段階で、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリフュージなどの洗浄脱水機などを用いて脱水、洗浄を繰り返す行い、乾燥すればよい。

【0040】本発明のトナーは、その製法によって特に限定されない。例えば、本発明の帯電制御樹脂、結着樹脂、着色剤及びその他の添加剤を、ニーダヤロール等を用いて熔融混練し、次いで固化させ、粉碎し、分級することによって調整することができる。また、結着樹脂の原料である重合性単量体に、着色剤、本発明の帯電制御樹脂及びその他の添加剤等を混合し、その混合物を水中にて液滴化し、懸濁重合、乳化重合などの方法で重合して、必要に応じて粒子どうしを会合させることによって調製することができる。重合によってトナーを調製する場合、予め、本発明の帯電制御樹脂と着色剤とをロール等を用いて混練して、帯電制御樹脂組成物としたものを重合性単量体に添加することが好ましい。

【0041】本発明のトナーは、そのままで電子写真の現像に使用することもできるが、通常は、トナーの帯電性、流動性、保存安定性などを調整するために、トナー粒子表面に、該トナー粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させて使用する。外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル

共重合体粒子、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、シェルがメタクリル酸エステル共重合体でコアがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。磁性一成分系現像剤の場合には、鉄、コバルト、ニッケル、あるいはそれらを主体とする合金、あるいはフェライト等の酸化物、を含んでも良い。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。外添剤は2種以上を組み合わせ用いても良い。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。外添剤を前記トナー粒子に付着させるには、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。また、前述した水中での重合によってトナーを調整する場合には外添剤を水分散しトナー粒子の水分散体と混合攪拌した後に粉砕乾燥するなどの湿式方式を用いることもできる。

【0042】本発明の電子写真用トナーは良好なる画像特性、定着特性、耐ブロッキング性、保存安定性と耐塩ビ可塑性、帯電安定性を兼備する。これは本発明に用いられる帯電制御樹脂が比較的高いガラス転移温度を保持した状態において高温での低熔融粘度を実現し、さらに塩化ビニル系樹脂、消しゴム等に含有される可塑性との親和性が低いために、現像されたトナー像へ可塑性が移行し難く、またトナー像そのものが致密であるためにトナー像中の色材のブリードが抑制されるためである。したがって本発明の帯電制御樹脂を用いたトナーによる複写物を塩ビ系透明シート等に接触させた状態において長期間保存した場合においても色移り、シートへのトナーの付着等を生じさせ難い。

【0043】本発明の帯電制御樹脂は、着色における発色性に優れ、また着色剤に対する安定性が高いため、高い耐光堅牢度を示す。また本発明におけるトナーは、透明性に優れるため、単色の場合の着色のみならず、他の色と重ねた場合の混色性が良好であるため、中間色の再現性に優れている。またオーバーヘッドプロジェクター等に用いられる透明フィルム上に画像を形成した場合には、スクリーンに投影された画像においても良好なる色調を示す。

【0044】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および％は、特記がない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

1. ポリエステル樹脂特性

(1) 数平均分子量

(9)

特開2003-215853

ポリエステルの数平均分子量は、GPC法に従って、標準ポリスチレン換算量として算出する。

(2) 水酸基価

ポリエステルの水酸基価は、「基準油脂分析試験法」(日本油化学協会)の2, 4, 9, 2-83項に記載される方法に準じて測定する。単位は mg KOH/g である。

(3) ガラス転移温度

ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は、JIS K 7121に規定されたDSC法に準じて測定する。単位は $^{\circ}\text{C}$ である。

【0045】2. トナー特性

(1) トナーの粒径

重合体粒子の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)はマルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径: $100\mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、測定粒子個数: 100000 個の条件で行った。

(2) トナー形状

トナーの形状は走査型電子顕微鏡で写真を撮り、その写真をネクス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値(r_l/r_s)を測定した。この時のトナーの測定個数は 100 個で行った。

(3) 熔融粘度

フローテスター(島津製作所製、CFT-500C)を用いて、試料量を $1.0\sim 1.3\text{g}$ として、下記の測定条件で測定し、 120°C における熔融粘度を測定した。開始温度: 35°C 、昇温速度: $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、予熱時間: 5 分、シリンダー圧力: $10.0\text{Kg}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$ 、ダイス直径: 0.5mm 、ダイス長さ: 1.0mm 、剪断応力: $2.451\times 10^5\text{Pa}$

(4) THF不溶分量

トナーを 1g 精秤して、円筒ろ紙(アドバンテック社製、86Rサイズ $28\times 100\text{mm}$)に入れ、それをソックスレー抽出器にかけ、THFを下部のフラスコに入れ、 6 時間抽出する。抽出後、抽出溶媒を回収し、抽出溶媒中に抽出された可溶性樹脂分をエバポレータにて分離後、精秤して、以下の計算から算出した。

$\text{THF不溶分量}(\%) = ((T-S)/T) \times 100$

T: トナーサンプル量(g)

S: 抽出固形分量(g)

【0046】(5) 体積固有抵抗値

トナーの体積固有抵抗値は、トナー約 3g を直径 5cm の旋削成型器に入れ、約 100kg の荷重を 1 分間かけて試験片を作製し、それを誘電体損測定器(商品名: TRS-10型、安藤電気社製)を用い、温度 30°C 、周波数 1kHz の条件下で測定した。

(6) 帯電量

L/L(湿度 10°C 、湿度 $20\%\text{RH}$)、H/H(湿度

35°C 、湿度 $80\%\text{RH}$)環境下における帯電量を測定し、その環境変動の状況を評価した。トナーの帯電量は、市販プリンター(24枚機)にトナーを入れ、前記環境下で 1 昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを 5 枚印字し、その後、現像ローラ上のトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。

(7) 着色剤分散性

スライドガラスに適量のトナーをのせ、その上からカバーガラスを掛け、それをホットプレートにて 170°C まで加熱してトナーを熔融させ、次に、カバーガラスで力を加え、トナーを押し潰した。膜厚計(アンリツ社製、商品名: K-402B)で測定したトナーの厚みが $20\mu\text{m}$ の部分で、光学顕微鏡にて観察し、 $100\mu\text{m}$ 平方に存在する、長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の個数を数えた。

【0047】3. 画質評価

(1) 印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(沖データ社製、商品名「マイクロライン3010c」)に印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度 35°C 及び湿度 80% の(H/H)環境下で一昼夜放置後、 5% 印字濃度で初期から連続印字を行い、 $20,000$ 枚目印字時に黒ベタ印字を行い、McBeth社製造過式画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。

(2) カブリ

前述したプリンターを用いて、温度 35°C 及び湿度 80% の(H/H)環境下で一昼夜放置後、 5% 印字濃度で連続印字を行い、 $20,000$ 枚印字後に、印字途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18)に付着させた。それを印字用紙に貼り付け、その白色度(B)を白色度計(日本電色製)で測定した。同様に、粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度(A)を測定した。カブリ値は、カブリ $(\%) = (A-B)$ の計算式で算出した。この値の小さい方が、カブリが少ないことを示す。

【0048】【前駆体の合成】

(合成例1) 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツ口フラスコに、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物 545 部、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エポキシ 284 部、及びエチレングリコール 171 部を仕込んだ。水酸基価の総数(X)/酸価の総数(Y)の比は 1.20 である。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら 200°C で 3 時間反応させた。次にテトラブトキシタネート 0.5 部を添加し、反応温度を 220°C に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、 1.5 時間後に 5mmHg 以下にし、その後さらに 3 時間反応を続けて、ポリエステル前駆体(i)を得

(10)

特開2003-215853

た。得られたポリエステル前駆体Aは数平均分子量が2,050、水酸基価が68mg KOH/g、ガラス転移温度が62℃であった。

【0049】(合成例2) 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツロフラスコに、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物484部、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン373部、及びエチレングリコール143部を仕込んだ。水酸基価総数[X]/酸価[Y]の比は1.10である。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で3時間反応させた。次に鉄アセチルアセトネート0.3部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、その後さらに3.5時間反応を続けて、ポリエステル前駆体(I1)を得た。得られたポリエステル前駆体Bは数平均分子量が3,440、水酸基価が53mg KOH/g、ガラス転移温度が70℃であった。

【0050】[ヘキサヒドロテレフタル酸ビス(β-ヒドロキシエチル)の合成]

(合成例3) 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツロフラスコに、1,4-シクロヘキサジカルボン酸557部、及びエチレングリコール443部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら180℃で5時間反応させた。反応温度を200℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、その後さらに2時間反応を続けて、ヘキサヒドロテレフタル酸ビス(β-ヒドロキシエチル)を得た。ヘキサヒドロテレフタル酸ビス(β-ヒドロキシエチル)は無色透明の液体であった。

【0051】[帯電制御樹脂の合成]

(実施例1) 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツロフラスコに、合成例1で得られたポリエステル前駆体(I)80部、および5-Naスルホイソフタル酸メチルエステル2部および合成例3で得られたヘキサヒドロテレフタル酸ビス(β-ヒドロキシエチル)18部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で5時間反応させた。鉄アセチルアセトネート0.3部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にして、さらに5時間反応を続けて、ポリエステル樹脂(I11)を得た。得られたポリエステル樹脂Cは、数平均分子量が11,420、水酸基価が12mg KOH/g、ガラス転移温度が63℃の淡黄色透明の固体であった。

【0052】(実施例2) 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツロフラスコに、合成例2で得られたポリエステル前駆体(I1)

80部、5-Naスルホイソフタル酸メチルエステル5部および合成例3で得られたヘキサヒドロテレフタル酸ビス(β-ヒドロキシエチル)15部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で5時間反応させた。鉄アセチルアセトネート0.5部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、さらに5時間反応を続けて、ポリエステル樹脂(I1V)を得た。得られたポリエステル樹脂Dは、数平均分子量が10,860、水酸基価が16mg KOH/g、ガラス転移温度が68℃の淡黄色透明の固体であった。

【0053】(参考例1) 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツロフラスコに、合成例2で得られたポリエステル前駆体(I)80部および合成例3で得られたヘキサヒドロテレフタル酸ビス(β-ヒドロキシエチル)20部を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水を除去しながら200℃で5時間反応させた。鉄アセチルアセトネート0.5部を添加し、反応温度を220℃に上げてフラスコ内の圧力を少しずつ減じ、1.5時間後に5mmHg以下にし、さらに5時間反応を続けて、ポリエステル樹脂(V)を得た。得られたポリエステル樹脂(V)は、数平均分子量が11,800、水酸基価が10mg KOH/g、ガラス転移温度が62℃の淡黄色透明の固体であった。

【0054】[トナーの製造]

(実施例3) イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(懸濁性の金属水酸化物コロイド)分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径D50(個数粒径分布の50%累積値)とD90(個数粒径分布の90%累積値)は、粒径分布測定装置(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20i、超音波照射時間=5分間、液滴測定時の分散媒として10%食塩水使用の条件で行った。

【0055】スチレン80.5部及びアクリル酸ブチル19.5部からなるコア用重合性単量体組成物と、帯電制御樹脂として実施例1で製造したポリエステル樹脂

(I11)1部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25B」)7部、t-ドデシルメルカプタン2部及びジペンタエリスリトールヘキサミステート10部とをメディア型湿式粉砕機を用いて湿式粉砕を行い、コア用単量体組成物を得た。一方、メタクリル酸メチル2部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用

(11)

特開2003-215853

重合性単量体の液滴の粒径は、(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)で測定したところ、D90が $1.6\mu\text{m}$ であった。

【0056】前記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液(コロイド量4部)に、前記コア用単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製、商品名「パーブチルO」)5部を添加後、エバマイルダー(荏原製作所社製、機種名「MDN303V」)を用いて、 $15,000\text{rpm}$ の回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 90°C で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、体積平均粒径(d_v)は $7.2\mu\text{m}$ であった。更に、前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド(和光純薬社製、商品名「VA-086」)0.2部を、蒸留水65部に溶解した水溶液を反応器に入れた。8時間重合を継続した後、反応を停止し、 $\text{pH}9.5$ のトナー粒子の水分散液を得た。

【0057】前記により得たトナー粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系の pH を5以下にして酸洗浄(25°C 、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水和水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45°C で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。乾燥したトナー粒子を取り出し、測定した体積平均粒径(d_v)は $7.2\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径(d_v)/個数

平均粒径(d_p)は1.23であった。 r_l/r_s は1.1、ゲル量は11%であった。また、単位面積中に存在する、長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の数は2個であった。前記により得られたトナー粒子100部に、疎水化処理されたコロイダルシリカ(アエロジル社製、商品名「R972」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合してトナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0058】(実施例4)実施例3において、帯電制御樹脂としてポリエステル樹脂(III)の代わりにポリエステル樹脂(IV)を用いた他は、実施例3同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像の評価結果を表1に示す。

【0059】(比較例1)実施例3において、コア用重合性単量体組成物中に、帯電制御樹脂の代わりに参考例1で製造したポリエステル樹脂(V)1部を用い、また帯電制御剤としてサリチル酸金属塩系帯電制御剤(オリエント化学工業社製、商品名「ポントロンE-84」)2部を用いた他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0060】(比較例2)実施例3において、帯電制御樹脂としてポリエステル樹脂(III)の代わりに、スチレン・アクリル酸ブチル・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(重量平均分子量12,000、ガラス転移温度 67°C 、官能基量7%)を用いた他は、実施例3と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0061】

30 [表1]

【表1】

	実施例		比較例	
	3	4	1	2
トナー特性				
$d_v(\mu\text{m})$	7.3	7.1	7.6	7.4
d_v/d_p	1.21	1.19	1.25	1.23
形状(r_l/r_s)	1.2	1.1	1.2	1.2
溶解粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	6600	5800	6900	7900
THF不溶分量(%)	16	12	18	21
体積固有抵抗($\log(\Omega\cdot\text{cm})$)	11.5	11.6	10.6	11.1
L/L帯電($\mu\text{C/g}$)	-28	-41	-14	-33
H/H帯電($\mu\text{C/g}$)	-26	-40	-8	-15
着色剤分散性(個)	5	3	173	15
画像評価				
印字濃度	1.52	1.48	1.18	1.39
カブリ	0.5	0.7	10.6	11.3

【0062】表1より、本発明の帯電制御樹脂を使用しなかった比較例1及び比較例2のトナーは、カブリが多く、印字濃度も低いことがわかる。これに対して、本発明の帯電制御樹脂を用いたトナーは、環境安定性が高く、顔料分散性が良好で、カブリが少なく、印字濃度を高くできることが分かる。

【0063】

【発明の効果】本発明の帯電制御樹脂を用いた電子写真用トナーは、省電力、クイックスタートが可能な耐熱フィルムとサーマルヘッドを組み合わせた定着機器においても、定着開始温度とオフセット開始温度との間隔が広く、良好な低温定着特性と、高い定着画像の表面平滑性

50

(12)

特開2003-215853

と、高温保存性を示す。また、帯電量の安定性に優れ、着色剤の分散性に優れるので、カラー画像の再現性が高く、鮮明な画像を得ることができ、カブリが少なく、印字濃度も高くすることができ、塩化ビニル樹脂シ

ートへの色写りや貼り付きを起こし難い。更に、帯電制御樹脂中に共重縮合されているスルホン酸基等を含有する単量体量を変えることによって、トナーの帯電量を制御することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA06 CA08 DA02

4J029 AA01 AB07 AC02 AE18 BA02

10

BA03 BA04 BA05 BA07 BA08

BA10 BB06A BD02 BD03A

BD07A BD09A BF09 BF10

BF16 BF19 BF23 BF25 BH02

CB04A CB05A CB06A CB10A

CC05A CC06A CD03 CH02

DB01 DB02 FC35 FC36 HA01

HB01 HB02 JE18